

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-025168

(43)Date of publication of application : 01.02.1994

(51)Int.Cl.

C07D213/32
A01N 43/40

(21)Application number : 04-206286

(71)Applicant : NIPPON BAYERAGROCHEM KK

(22)Date of filing : 10.07.1992

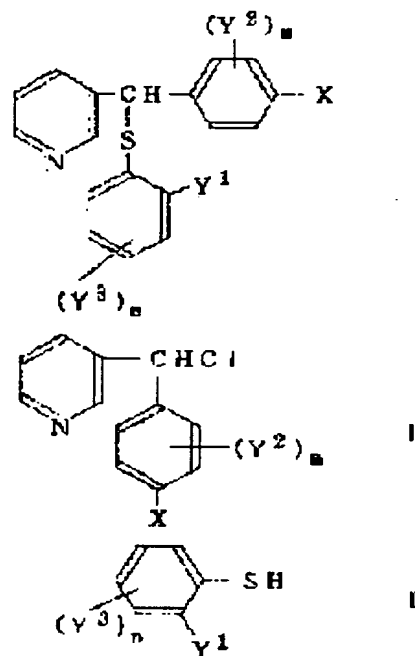
(72)Inventor : KURAHASHI YOSHIO
KITAGAWA YOSHINORI
WATANABE AKIRA
SAKUMA HARUHIKO

(54) FUNGICIDAL BENZYL PYRIDINES

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a novel compound useful as a fungicide for agricultural and horticultural purposes by its marked controlling effect on wheat blight with powdery mildew.

CONSTITUTION: A compound of formula I (X is H, halogen; Y1 to Y3 are halogen; (m) and (n) are 0, 1), for example, 3-[α -(2,6-dichloro-phenylthio)-4-fluorobenzyl] pyridine. The compound of formula I is obtained by reaction of a compound of formula II with a compound of formula III.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

BEST AVAILABLE COPY

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-25168

(43)公開日 平成6年(1994)2月1日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 7 D 213/32

A 0 1 N 43/40

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

1 0 1 B 8930-4H

審査請求 未請求 請求項の数4(全 8 頁)

(21)出願番号

特願平4-206286

(22)出願日

平成4年(1992)7月10日

(71)出願人 000232564

日本バイエルアグロケム株式会社
東京都港区高輪4丁目10番8号

(72)発明者 倉橋 良雄

東京都中野区沼袋2-33-2

(72)発明者 北川 芳則

栃木県真岡市荒町1085

(72)発明者 渡辺 亮

栃木県小山市稲葉郷1057-1

(72)発明者 佐久間 晴彦

栃木県小山市駅南町1-5-7

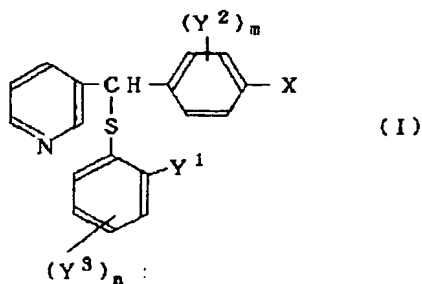
(74)代理人 弁理士 川原田 一穂

(54)【発明の名称】 殺菌性ベンジルピリジン類

(57)【要約】

【構成】 式

【化1】



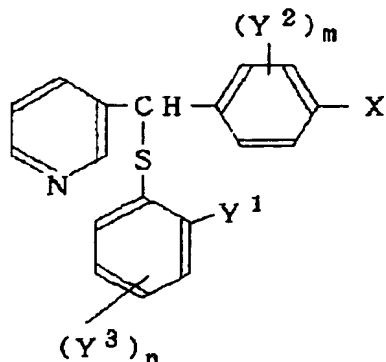
式中、Xは水素原子又はハロゲンを示し、Y¹、Y²及びY³はハロゲンを示し、m及びnは0又は1を示す、で表わされるベンジルピリジン類及び麦類のうどんこ病防除剤としての利用。

【効果】 式(I)の化合物は、麦類のうどんこ病に対し、極めて顕著な防除効果を示す。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式

【化1】



式中、Xは水素原子又はハロゲンを示し、
Y¹、Y²及びY³はハロゲンを示し、
m及びnは0又は1を示す、で表わされるベンジルピリジン類。

【請求項2】 Xが水素原子、フルオル、クロル又はブロムを示し、

Y¹がクロルを示し、

Y²がフルオル又はクロルを示し、

Y³がクロルを示し、そしてm及びnが0又は1を示すところの請求項1の化合物。

【請求項3】 Xが水素原子、フルオル又はクロルを示し、

Y¹がクロルを示し、

Y²がフルオル又はクロルを示し、

Y³がクロルを示し、そしてm及びnが0又は1を示すところの請求項1の化合物。

【請求項4】 請求項1のベンジルピリジン類を有効成分として含有する麦類のうどんこ病防除剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は新規ベンジルピリジン類、その製法及び農園芸用殺菌剤としての利用に関する。

【0002】

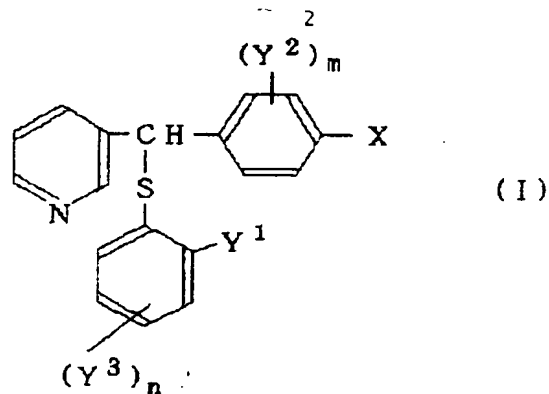
【従来の技術】ある種の置換ベンジルピリジン類が、作物用殺菌剤、土壌殺菌剤として、また除草剤として、有用であることは知られている。(米国特許第3,849,423号、同第4,116,665号参照)

【0003】

【発明が解決しようとする課題と手段】下記式で表わされるベンジルピリジン類を見出した。式

【化2】

10

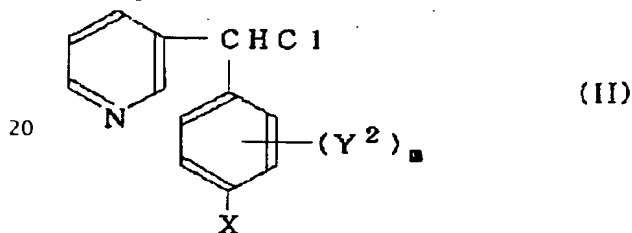


式中、Xは水素原子又はハロゲンを示し、Y¹、Y²及びY³はハロゲンを示し、m及びnは0又は1を示す。

【0004】上記式(I)の化合物は、例えば、

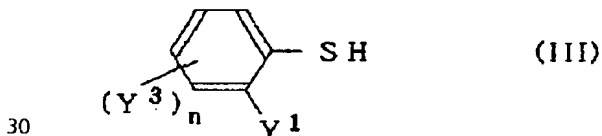
a) 式

【化3】



式中、X、Y²及びmは前記と同じ、で表わされる化合物と、式

【化4】



式中、Y¹、Y²及びnは前記と同じ、で表わされる化合物とを、反応させることにより得られる。

【0005】本発明式(I)の化合物は、強力な殺菌作用を有する。特に、麦類のうどんこ病に対し、極めて高い防除効果を現わす。本発明によれば、式(I)の化合物は、前掲の米国特許で提案された式に、概念上、包含されるものであるが、本発明式(I)の化合物群は、これら米国特許に具体的に記載されるものではなく、新規なものであり、そして、驚くべきことには、米国特許に具体的に記載される化合物と比較し、実質的に極めて格別、優れた殺菌作用、具体的には麦類のうどんこ病(Erysiphe graminis)に対する防除作用を現わす。

【0006】本発明式(I)及びその原料の各式に於いて、ハロゲンはフルオル、クロル、ブロム、ヨードを示し、好ましくは、フルオル、クロル、ブロムを示す。本発明式(I)の化合物に於いて、その好例は、Xが水素原子、フルオル、クロル又はブロムを示し、Y¹がクロルを示し、Y²がフルオル又はクロルを示し、Y³がク

50

ロルを示し、そしてm及びnが0又は1を示すところの化合物を示す。更に、特に好ましい例は、Xが水素原子、フルオル又はクロルを示し、Y¹がクロルを示し、Y²がフルオル又はクロルを示し、Y³がクロルを示し、そしてm及びnが0又は1を示すところの化合物を示す。

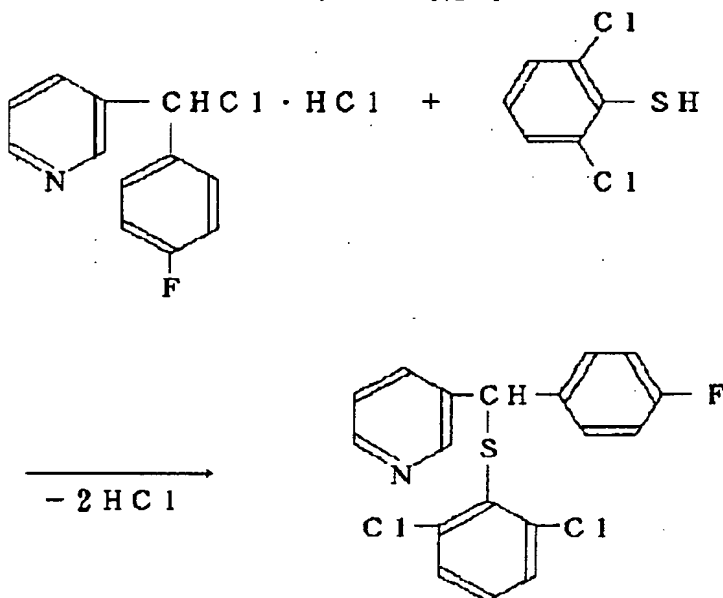
【0007】そして、本発明式(1)の化合物の具体例としては、後記実施例で例示のものに加え、下記のものを示すことができる。3-[α-(2-クロロフェニルチオ)ベンジル]ピリジン、3-[α-(2,3-ジクロロフェニルチオ)ベンジル]ピリジン、3-[α-(2,3-ジクロロフェニルチオ)-4-フルオロベンジル]ピリジン、3-[α-(2,4-ジクロロフェニルチオ)ベンジル]ピリジン、3-[α-(2,4-ジクロロフェニルチオ)-4-フルオロベンジル]ピリジン、3-[α-(2,5-ジクロロフェニルチオ)ベンジル]ピリジン、3-[α-(2,6-ジクロロフェニルチオ)ベンジル]ピリジン、3-[α-(2,6-ジクロロフェニルチオ)-4-フルオロベンジル]ピリジン、3-[α-(2,6-ジクロロフェニルチオ)-2,4-ジフルオロベンジル]ピリジン、3-[α-(2-クロロフェニルチオ)-4-フルオロベンジル] * 10

*ピリジン、

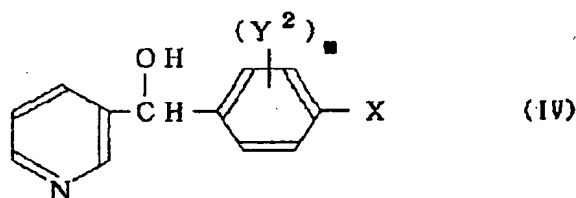
【0008】3-[α-(2-クロロフェニルチオ)-4-クロロベンジル]ピリジン、3-[α-(2,3-ジクロロフェニルチオ)-4-クロロベンジル]ピリジン、3-[α-(2,6-ジクロロフェニルチオ)-4-クロロベンジル]ピリジン、3-[α-(2-クロロフェニルチオ)-2,4-ジフルオロベンジル]ピリジン、3-[α-(2,3-ジクロロフェニルチオ)-2,4-ジフルオロベンジル]ピリジン、3-[α-(2,4-ジクロロフェニルチオ)-4-クロロベンジル]ピリジン、3-[α-(2,4-ジクロロフェニルチオ)-2,4-ジフルオロベンジル]ピリジン、3-[α-(2,5-ジクロロフェニルチオ)-4-フルオロベンジル]ピリジン、3-[α-(2,5-ジクロロフェニルチオ)-4-クロロベンジル]ピリジン、3-[α-(2,5-ジクロロフェニルチオ)-2,4-ジフルオロベンジル]ピリジン。

【0009】製法a)に於いて、原料として、例えばα-クロロ-3-(4-フルオロベンジル)ピリジン塩酸塩と、2,6-ジクロロベンゼンチオールとを用いると、反応式は下記で表わされる。

【化5】



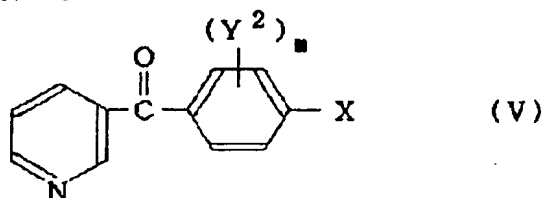
【0010】製法a)に於いて、原料の式(II)の化合物は、前記X、Y¹及びmの定義に基づいたものとし、好ましくは、前記式(1)の好例で示した各定義と同義のものを示す。式(II)の化合物は、一般には、式【化6】



式中、X、Y¹及びmは前記と同じ、で表わされる化合物に、クロロホルム溶媒中で、塩化チオニルを反応させ、塩素化することにより、得られる。

50 【0011】式(IV)の化合物は、一般には式

【化7】



式中、X、Y¹ 及びmは前記と同じ、で表わされる化合物を、メタノール中で、水素化ホウ素ナトリウムで、還元することにより、得られる。

【0012】式(V)の化合物は、有機化学の分野で公知のものである。製法a)に於けるもう一方の原料の式(III)の化合物は、前記Y¹、Y² 及びmの定義に従ったものを示し、好ましくは、前記式(I)の好例で示した各定義と同義のものを示す。式(II)の化合物の具体例としては、例えば下記のものゝ例示でき、そしてそれらの塩酸塩を挙げられる。α-クロロ-3-ベンジルピリジン、α-クロロ-3-(4-フルオロベンジル)ピリジン、α-クロロ-3-(4-クロロベンジル)ピリジン、α-クロロ-3-(2,4-ジフルオロベンジル)ピリジン。

【0013】製法a)に於けるもう一方の原料の式(II)の化合物は、前記Y¹、Y² 及びmの定義に従ったものを示し、好ましくは、前記式(I)の好例で示した各定義と同義のものを示す。式(III)の化合物は公知のものであり、その例としては、例えば、下記のものゝ例示できる。2-クロロベンゼンチオール、2,3-ジクロロベンゼンチオール、2,4-ジクロロベンゼンチオール、2,5-ジクロロベンゼンチオール、2,6-ジクロロベンゼンチオール、3,4-ジクロロベンゼンチオール。

【0014】上記製法a)の実施に際しては、適当な希釈剤として、すべての不活性な有機溶媒を挙げることができる。斯かる希釈剤の例としては、水；脂肪族、環脂肪族および芳香族炭化水素類（場合によっては塩素化されてもよい）例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、石油エーテル、リグロイン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチレンクロライド、クロロホルム、四塩化炭素、エチレンクロライド、クロルベンゼン；その他、エーテル類例えば、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、プロピレンオキサイド、ジオキサン、テトラヒドロフラン；ケトン類例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン；ニトリル類例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、アクリロニトリル；アルコール類例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコール；エステル類例えば、酢酸エチル、酢酸アミル；酸アミド類例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド；スルホン、

スルホキシド類例えば、ジメチルスルホキシド、スルホラン；および塩基例えば、ピリジン等をあげることができる。

【0015】製法a)は、酸結合剤の存在下で行うことができ、斯かる酸結合剤としては、例えば、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩およびアルコラート等や、第3級アミン類例えば、トリエチルアミン、ジエチルアニリン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、1,4-ジアザビシクロ〔2,2,2〕オクタン(DABCO)、1,8-ジアザビシクロ〔5,4,0〕ウンデカ-7-エン(DBU)等を挙げることができる。製法a)は、実質的に広い温度範囲内において実施することができる。一般には、約-20〜約200℃、好ましくは、約10〜約100℃の間で実施できる。また、該反応は常圧の下で行うことが望ましいが、加圧または減圧下で操作することもできる。製法a)を実施するに当たっては、式(II)の化合物の塩酸塩1モルに対し、式(III)の化合物約2モル〜約4モルを塩基（例えばトリエチルアミン）の存在下で反応させることにより、目的の式(2)の化合物を得ることができる。

【0016】本発明の活性化合物は、強力な殺菌作用を示し、実際に、望ましからざる植物病原菌を防除するために使用することができる。本発明の活性化合物は、一般には、殺菌(カビ)剤として、プラスモディオオロミセテス(Plasmodiophoromycetes)、オーミセテス(Oomycetes)、キトリディオミセテス(Chytridiomycetes)、ジゴミセテス(Zygomycetes)、アスコミセテス(Ascomycetes)、バシジオミセテス(Basidiomycetes)、及びドイトロミセテス(Deuteromycetes)による種々の植物病害に対し、使用でき、特に、麦類のうどんこ病(Erysiphe graminis)に卓越した防除効果を示す。本発明の活性化合物は、植物病原菌を防除に必要な活性化合物の濃度において、植物体に対し、良好な和合性を示すため、使用に際しては、植物体の地上部に対しての薬剤処理、台木及び種子に対しての薬剤処理、並びに土壌処理を可能にしている。また、本発明化合物は温血動物に対しても低毒性であって、安全に使用することができる。

【0017】本発明の活性化合物は通常の製剤形態にすることができる。そして斯る形態としては、液剤、水和剤、エマルジョン、懸濁剤、粉剤、泡沫剤、ペースト、粒剤、エアゾール、活性化合物浸潤-天然及び合成物、マイクロカプセル、種子用被覆剤、燃焼装置を備えた製剤（例えば燃焼装置としては、くん蒸及び煙霧カートリッジ、かん並びにコイル）、そしてULV(コールドミスト(cold mist)、ウォームミスト(warm mist))を挙げることができる。これらの製剤は、公知の方法で製造することができる。斯る方法は、

例えば、活性化化合物を、展開剤、即ち、液体希釈剤；液化ガス希釈剤；固体希釈剤又は担体、場合によっては界面活性剤、即ち、乳化剤及び／又は分散剤及び／又は泡沫形成剤を用いて、混合することによって行なわれる。展開剤として水を用いる場合には、例えば、有機溶媒はまた補助溶媒として使用されることができる。

【0018】液体希釈剤又は担体としては、概して、芳香族炭化水素類（例えば、キシレン、トルエン、アルキルナフタレン等）、クロル化芳香族又はクロル化脂肪族炭化水素類（例えば、クロロベンゼン類、塩化エチレン類、塩化メチレン等）、脂肪族炭化水素類（例えば、シクロヘキサン等、パラフィン類（例えば鉱油留分等））、アルコール類（例えば、ブタノール、グリコール及びそれらのエーテル、エステル等）、ケトン類（例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン又はシクロヘキサノン等）、強極性溶媒（例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等）そして水も挙げることができる。液化ガス希釈剤又は担体は、常温常圧でガスであり、その例としては、例えば、ブタン、プロパン、窒素ガス、二酸化炭素、そしてハロゲン化炭化水素類のようなエアゾール噴射剤を挙げることができる。

【0019】固体希釈剤としては、土壌天然鉱物（例えば、カオリン、クレイ、タルク、チョーク、石英、アタパルガイド、モンモリロナイト又は珪藻土等）、土壌合成鉱物（例えば、高分散ケイ酸、アルミナ、ケイ酸塩等）を挙げることができる。粒剤のための固体担体としては、粉碎且つ分別された岩石（例えば、方解石、大理石、軽石、海泡石、白雲石等）、無機及び有機物粉の合成粒、そして有機物質（例えば、おがくず、ココヤシの実のから、とうもろこしの穂軸そしてタバコの茎等）の細粒体を挙げることができる。乳化剤及び／又は泡沫剤としては、非イオン及び陰イオン乳化剤（例えば、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アルコールエーテル（例えば、アルキルアリールポリグリコールエーテル、アルキルスルホン酸塩、アルキル硫酸塩、アリールスルホン酸塩等））、アルブミン加水分解生成物を挙げることができる。

【0020】分散剤としては、例えば、リグニンサルファイト廃液、そしてメチルセルロースを包含する。固着剤も、製剤（粉剤、粒剤、乳剤）に使用することができる。斯る固着剤としては、カルボキシメチルセルロースそして天然及び合成ポリマー（例えば、アラビアゴム、ポリビニルアルコールそしてポリビニルアセテート等）を挙げることができる。着色剤を使用することもでき、斯る着色剤としては、無機顔料（例えば酸化鉄、酸化チタンそしてブルシアンブルー）、そしてアリザリン染料、アゾ染料又は金属フタロシアニン染料のような有機染料そして更に、鉄、マンガン、ボロン、銅、コバルト、モリブデン、亜鉛のそれらの塩のような微量元素を

挙げることができる。該製剤は、一般には、前記活性成分を0.1～95重量%、好ましくは0.5～90重量%含有することができる。

【0021】本発明の活性化化合物は上記製剤又はさまざまな使用形態において、他の公知活性化化合物、例えば殺菌剤（ファンギサイド、バクテリアサイド）、殺虫剤、殺ダニ剤、殺センチュウ剤、除草剤、鳥類忌避剤、生長調整剤、肥料及び／又は土壌改良剤を共存させることもできる。本発明の活性化化合物を使用する場合、そのまま直接使用するか、又は散布用調製液、乳剤、懸濁剤、粉剤、ペーストそして粒剤のような製剤形態で使用するか、又は更に希釈して調製された使用形態で使うことができる。そして活性化化合物は通常の方法、例えば、液剤散布（watering）、浸漬、噴霧（spraying, atomising, misting）、くん蒸（vaporizing）、灌注、懸濁形成、塗布、散粉、散布、粉衣、湿衣、湿潤被覆、糊状被覆又は羽衣被覆で使うことができる。

【0022】植物体の各部分への処理に際しては、実際の使用形態における活性化化合物の濃度は、実質の範囲内で変えることができる。そして一般には0.0001～1重量%、好ましくは、0.001～0.5重量%である。種子処理に際しては、活性化化合物を種子1kg当り、0.001～50g、好ましくは0.01～10g一般に、使用することができる。土壌処理に際しては、作用点に対し、0.00001～0.1重量%、特に0.0001～0.02重量%の濃度の活性化化合物を一般に使用することができる。次に実施例により、本発明の内容を具体的に説明するが、本発明はこれのみに限定されるべきものではない。

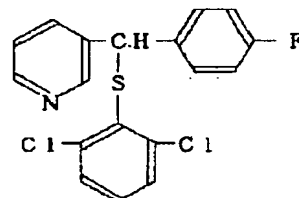
【0023】

【実施例】

製造実施例：－

実施例1

【化8】

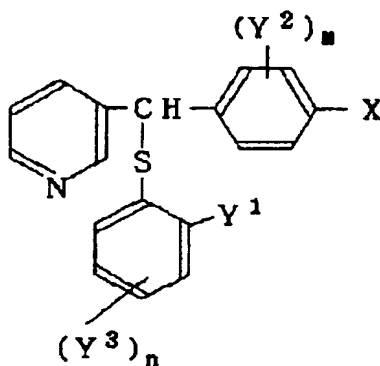


α-クロロ-3-(4-フルオロベンジル)ピリジン塩酸塩(2.0g)、2,6-ジクロロベンゼンチオール(1.5g)及びトリエチルアミン(7ml)のクロロホルム溶液を室温下、12時間攪拌する。反応溶液を水洗後、無水硫酸ナトリウムで乾燥する。反応液を濾過し、溶媒を減圧留去すると、目的の3-[α-(2,6-ジクロロフェニルチオ)-4-フルオロベンジル]ピリジン(2.5g)を得る。

n_D²⁰ 1.6368

【0024】実施例1と同様の方法により、得られる化合物例を第1表に、実施例1の化合物と共に示す。 * 【0025】

第 1 表



化合物No.	X	Y ¹	(Y ²) _n	(Y ³) _n	n _D ²⁰ /mp.
1	H	Cl	—	—	1.6503
2	H	Cl	—	3-Cl	122-131℃
3	F	Cl	—	3-Cl	109-111.5℃
4	H	Cl	—	4-Cl	1.6453
5	F	Cl	—	4-Cl	1.6287
6	H	Cl	—	5-Cl	110~112℃
7	H	Cl	—	6-Cl	1.6511
8	F	Cl	—	6-Cl	1.6368
9	F	Cl	2-F	6-Cl	1.6207
10	F	Cl	—	—	
11	Cl	Cl	—	—	
12	F	Cl	2-F	—	

第 1 表 (続き)

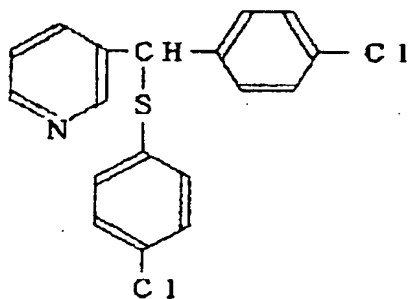
化合物No.	X	Y ¹	(Y ²) _m	(Y ³) _n	$\frac{n_D^{20}}{mp.}$
13	Cl	Cl	2-Cl	—	
14	Cl	Cl	3-Cl	—	
15	Cl	Cl	—	3-Cl	124~130℃
16	F	Cl	2-F	3-Cl	
17	Cl	Cl	2-Cl	3-Cl	
18	Cl	Cl	3-Cl	3-Cl	
19	Cl	Cl	—	4-Cl	
20	F	Cl	2-F	4-Cl	
21	Cl	Cl	2-Cl	4-Cl	
22	Cl	Cl	3-Cl	4-Cl	
23	F	Cl	—	5-Cl	
24	Cl	Cl	—	5-Cl	
25	F	Cl	2-F	5-Cl	
26	Cl	Cl	2-Cl	5-Cl	
27	Cl	Cl	3-Cl	5-Cl	
28	Cl	Cl	—	6-Cl	1.6535
29	Cl	Cl	2-Cl	6-Cl	
30	Cl	Cl	3-Cl	6-Cl	

【0027】生物試験例：—

比較化合物

【化9】

C-1



(US4,116,665記載)

【0028】実施例2

ポット試験／大麦うどんこ病／予防効果

試験方法

溶 媒：アセトン4.7重量部

乳化剤：アルキルアリールポリグリコールエーテル0.3重量部

水：95重量部

40 噴霧液体中の活性化合物の所望の濃度に対して必要な量の活性化合物を上記量の溶媒と混合し、この濃厚物を上記の添加物を含む上記量の水で希釈した。予防効果を試験するために、一葉期ポット植え大麦に上記活性化合物の希釈液を水滴が十分につくまで噴霧した。乾燥後、大麦にうどんこ病菌 (*Erysiphe graminis* var. *hordei*) の胞子をふりかけて、接種した。温度21~22℃及び湿度80~90%で供試植物を6日間放置後、植物葉上のうどんこ病斑の発生を評価した。

50 【0029】感染の程度を未処理対照植物の感染の百分

率（対照植物の罹病度＝100％）として評価した。罹病度を測定して下記式により罹病度指数として示した。

【数1】

$$\text{罹病度指数} = \frac{\text{処理区の罹病度}}{\text{無処理区の罹病度}} \times 100$$

即ち、0％は無感染を意味し；100％は無処理対照植*

* 物の場合と同程度の感染を表わす。その結果を第2表に示す。

【0030】

【表3】

第 2 表		
化合物No.	有効成分濃度（％）	罹病度指数（％）
1	0.025	0
5	"	0
8	"	0
9	"	0
比較C-1	0.025	70

【0031】

【発明の効果】本発明化合物は、実施例で例示される通

り、麦類のうどんこ病に対し、卓越した防除効果を示す。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.